

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. August 2003 (21.08.2003)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
PCT WO 03/068139 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K

65843 Sulzbach (DE). MENZEL, Heidemarie [DE/DE];  
Gluckstrasse 24, 65812 Bad Soden (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01021

(74) Anwälte: HÜTTER, Klaus usw.; Clariant Service GmbH,  
Patente, Marken, Lizenzen. Am Unisys-Park 1, 65843  
Sulzbach (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
3. Februar 2003 (03.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, JP, KR,  
US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
102 05 853.9 13. Februar 2002 (13.02.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,  
65929 Frankfurt am Main (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

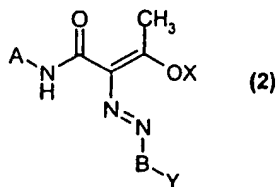
(72) Erfinder; und

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WUZIK, Andreas  
[DE/DE]; Hoher Ifenweg 7, 86836 Untermeitingen (DE).  
GEISENBERGER, Josef [DE/DE]; Im Haindell 5,

(54) Title: WATER-SOLUBLE YELLOW AZO DYES

(54) Bezeichnung: WASSERLÖSLICHE GELBE AZO-FARBSTOFFE



(57) Abstract: The invention relates to a dye of formula (2), where A and B together or independently = a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl group, optionally substituted with 1, 2, 3 or 4 substituents from C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkoxy, carboxy, sulfo, sulphonamido, amino and C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkylamino, or a 5- to 7-membered aromatic heterocycle which may be benzoannellated and can have 1, 2, 3 or 4 of the above substituents, or A = an azo dye group of formula (2a) D<sup>1</sup>-N=N-D<sup>2</sup> (2a), where D<sub>1</sub> and D<sub>2</sub> together or independently = a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl group, optionally substituted with 1, 2, 3 or 4 substituents from C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl, hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkoxy, carboxy, sulfo, sulphonamido, amino and C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkylamino, Y = an oxygen- and/or nitrogen-containing group which optionally forms with X the enolate function of a 9- or 10-membered ring and X = hydrogen, a monovalent metal cation, an equivalent to a monovalent metal cation or an ammonium ion substituted with C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, phenyl or (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyl.

(57) Zusammenfassung: Farbstoff der Formel (2), worin A und B gleich oder verschieden sind und für einen gegebenenfalls mit 1, 2, 3 oder 4 Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Sulfonamid, Amino und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino substituierten C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylrest; oder für einen 5- bis 7-gliedrigen aromatischen Heterocyclus, der benzoannelliert sein kann, und 1, 2, 3 oder 4 der vorstehend genannten Substituenten tragen kann, oder worin A für einen Rest eines Azofarbstoffes der Formel (2a) steht D<sup>1</sup>-N=N-D<sup>2</sup> (2a), worin D<sub>1</sub> und D<sub>2</sub> gleich oder verschieden sind und für einen gegebenenfalls mit 1, 2, 3 oder 4 Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Sulfonamid, Amino und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino substituierten C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylrest; Y eine Sauerstoff und/oder Stickstoff enthaltende Gruppe darstellt, die ggf. über X der Enolatfunktion einen 9- oder 10-gliedrigen Ring bildet; X Wasserstoff, ein einwertiges Metallkation, ein Equivalent eines mehrwertigen Metallkations oder ein mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl substituiertes Ammoniumion bedeutet.

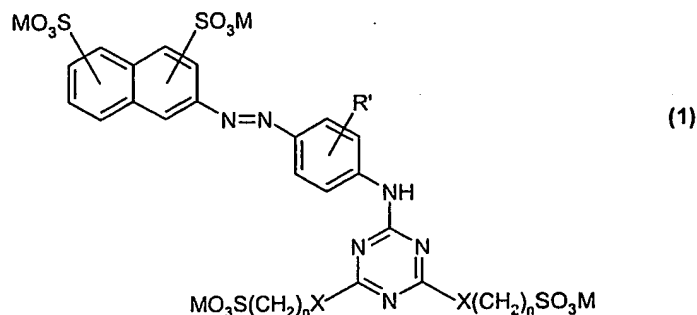
WO 03/068139 A2

## Beschreibung

## Wasserlösliche gelbe Azo-Farbstoffe

- 5 Die vorliegende Erfindung beschreibt neue wasserlösliche gelbe Azo-Farbstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Aufzeichnungsflüssigkeiten, insbesondere für das Tintenstrahl-Verfahren (Ink-Jet Printing).
- 10 Beim Tintenstrahl-Verfahren handelt es sich um ein berührungsloses Druck-Verfahren, wobei man generell zwischen zwei Druck-Techniken unterscheidet: Drop-On-Demand und Continuous Stream. Das Drop-On-Demand Prinzip beruht darauf, dass die Tinte in Form eines Tropfens aus einer Düse – elektronisch gesteuert – zur richtigen Zeit am richtigen Ort platziert wird, wohingegen beim
- 15 Continuous Stream Druck permanent die Tinte abgegeben wird und dann, ebenfalls nach elektronischer Aufladung entweder auf das Aufnahmemedium (z.B. Papier) trifft, oder in ein Auffangbehältnis abgelenkt wird. Um Drucke hoher Schärfe und guter Auflösung zu erhalten, müssen die Aufzeichnungsflüssigkeiten bzw. die darin enthaltenen Farbstoffe entsprechenden Anforderungen genügen,
- 20 insbesondere im Hinblick auf Lichtechtheit und Wasserechtheit. Eine hohe Lichtechtheit ist insbesondere für Ink-Jet-Anwendungen in Außenbereichen und bei der Herstellung von Ink-Jet Drucken mit photographischer Qualität von großer Bedeutung.
- 25 Die wichtigste Rolle kommt dabei den in den Tinten eingesetzten Farbstoffen zu. Obwohl eine große Anzahl an Farbstoffen entwickelt wurde, gibt es nur wenige, die die an sie gestellten Anforderungen eines modernen Druckprozesses erfüllen. Anfänglich setzte man wasserlösliche Reaktiv-Farbstoffe auf Basis des 1,3,5-Triazin- Strukturelements, welche zum Färben oder Bedrucken von
- 30 Baumwollfasern (textile printing) genutzt werden, ein. Zum Herstellen von Ink-Jet Tinten für den Ink-Jet Druck sind diese allerdings nur bedingt einsetzbar, da die Lagerstabilität der daraus gewonnenen Tinten niedrig und die Lichtechtheiten der erhaltenen Drucke schlecht ist. Nutzt man die Möglichkeit, den Reaktiv-Anker

solcher Farbstoffe gezielt mit Nucleophilen abreagieren zu lassen, erhält man beispielsweise gelbe Verbindungen der Formel (1) gemäß der EP-A-0 755 984:

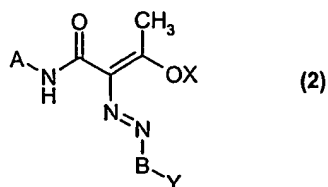


5

Diese Farbstoffe zeichnen sich durch eine hohe Lichtechtheit aus, als nachteilig erwies sich aber die Hydrolyseempfindlichkeit und daraus resultierend eine geringe Lagerstabilität.

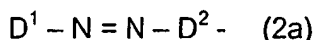
- 10 Es besteht somit ein Bedarf an verbesserten Farbmitteln, welche den bereits bekannten gelben Farbstoffen insbesondere in der Lagerstabilität überlegen sind und gleichzeitig die weiteren für den Ink-Jet-Bereich geforderten Eigenschaften aufweisen.
- 15 Es wurde gefunden, dass die Azo-Verbindungen der Formel (2) und deren tautomere Formen eine hohe Lagerstabilität besitzen, bei gleichzeitiger exzellenter Wasserechtheit und guter Lichtechtheit.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Farbstoffe der allgemeinen
- 20 Formel (2)



worin

- A und B gleich oder verschieden sind und für einen gegebenenfalls mit 1, 2, 3 oder 4 Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Sulfonamid, Amino und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino substituierten C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylrest; oder für einen 5- bis 7-gliedrigen aromatischen Heterocyclus, der benzoannelliert sein kann, und 1, 2, 3 oder 4 der vorstehend genannten Substituenten tragen kann, oder für einen Rest eines Azofarbstoffes der Formel (2a) steht



10

worin D<sup>1</sup> und D<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für einen gegebenenfalls mit 1, 2, 3 oder 4 Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Sulfonamid, Amino und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino substituierten C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylrest;

- 15 Y eine Sauerstoff und/oder Stickstoff enthaltende Gruppe darstellt, die gegebenenfalls über X der Enolatfunktion einen 9- oder 10-gliedrigen Ring bildet;

X Wasserstoff, ein einwertiges Metallkation, ein Equivalent eines mehrwertigen Metallkations oder ein mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl substituiertes Ammoniumion bedeutet.

20

Bevorzugte Azo-Farbstoffe der Formel (2) sind solche, in denen

- A und B Phenyl, Naphthyl, Pyridyl oder Pyrazolyl bedeuten, die mit 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Propyl, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Carboxy, Sulfo, Sulfonamido, Amino und Methylamino substituiert sein können.

25

- Bevorzugte Azo-Farbstoffe der Formel (2) sind weiterhin solche, in denen A für einen Rest der Formel (2a) steht, worin D<sup>1</sup> und D<sup>2</sup> für Phenyl oder Naphthyl stehen, die mit 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Propyl, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Carboxy, Sulfo, Sulfonamido, Amino und Methylamino substituiert sein können.

30

Bevorzugte Azo-Farbstoffe der Formel (2) sind weiterhin solche, in denen  
Y Hydroxy, Methoxy, Carboxy oder Amino ist.

- 5 Bevorzugte Azo-Farbstoffe der Formel (2) sind weiterhin solche, in denen  
X Wasserstoff, Na, K oder ein Übergangsmetallkation ist.

Besonders bevorzugte Azo-Farbstoffe der Formel (2) sind weiterhin solche, in denen A und B jeweils ein mit 1 oder 2 Sulfo- und/oder Carboxygruppen substituierter Phenyl- oder Naphthylrest ist.

10

Besonders bevorzugte Azo-Farbstoffe der Formel (2) sind weiterhin solche, in denen A für einen Rest der Formel (2a) steht, worin D<sup>1</sup> für einen mit 1 oder 2 Sulfogruppen substituierten Phenyl- oder Naphthylrest, und D<sup>2</sup> für einen mit Sulfo, Hydroxy oder Methoxy substituierten Phenylrest steht.

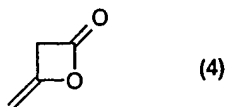
15

Besonders bevorzugte Azo-Farbstoffe der Formel (2) sind weiterhin solche, in denen X für Cu, Co, Ni, Fe oder Cr steht, das zusammen mit Y einen 9- oder 10-gliedrigen Ring bildet. Insbesondere ist X gleich Cu.

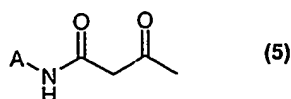
- 20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe der Formel (2), dadurch gekennzeichnet, dass man das Amin der Formel (3)



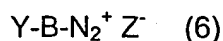
- 25 mit Diketen (4) umsetzt



und die entstandene Verbindung der Formel (5) bzw. sein Tautomer



mit dem Diazoniumsalz der allgemeinen Formel (6) kuppelt,



- 5 und gegebenenfalls mit einer Metallsalz-Lösung oder Ammoniumsalz-Lösung weiter umgesetzt.

Die Umsetzung von (3) mit (4) geschieht bevorzugt bei 0 bis 40°C und pH 4 bis 9.

- 10 Die Diazotierungs- und Kupplungsschritte können nach üblichen Methoden durchgeführt werden.  
Die Diazotierung wird bevorzugt in wässriger Lösung oder Suspension mit Natriumnitrit bei Temperaturen von 0 bis 10°C und einem pH-Wert zwischen 1 und 3 durchgeführt.
- 15 Die Azokupplung wird bevorzugt in wässriger Lösung oder Suspension bei Temperaturen von 0 bis 20°C und einem pH-Wert zwischen 3 und 9 durchgeführt. Die molaren Verhältnisse zwischen dem jeweiligen Diazoniumsalz und der jeweiligen Kupplungskomponente betragen vorzugsweise 1: (0,8 bis 2).
- 20 Die Komplexierung mit einem Metall geschieht zweckmäßigerweise durch Zugabe einer wässrigen Metallsalzlösung, z.B. einem Metallsulfat, -chlorid, -bromid, -hydrogensulfat, -bicarbonat oder -carbonat. Abhängig vom jeweiligen Farbstoff kann die Komplexierung im sauren wie auch im basischen Bereich durchgeführt werden. Die Temperatur sollte zwischen 60 und 130°C liegen, gegebenenfalls wird
- 25 unter Druck erhitzt.

- Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können aus den zunächst erhaltenen, bevorzugt wässrigen Reaktionsgemischen durch Aussalzen, Filtrieren oder durch Sprühtrocknung, gegebenenfalls nach teilweiser oder vollständiger Entsalzung
- 30 mittels Membranfiltration, isoliert werden. Es kann jedoch auch auf eine Isolierung verzichtet werden und die die erfindungsgemäßen Farbstoffe enthaltenden Reaktionsmischungen durch Zusatz von organischen und/oder anorganischen Basen und/oder Feuchthaltemitteln und gegebenenfalls nach teilweiser oder

vollständiger Entsalzung mittels Membranfiltration direkt in konzentrierte Farbstofflösungen überführt werden. Alternativ können die Komplex-Farbstoffe auch als Presskuchen (gegebenenfalls auch in Flush-Verfahren) oder als Pulver eingesetzt werden. Zur weiteren Aufreinigung können die Farbstoffe in Form ihrer wässrigen Lösungen über ein Ionenaustauscherharz gegeben werden.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können zusätzlich noch ein Nuancierfarbmittel enthalten, vorzugsweise aus der Gruppe der im Colour Index gelisteten Farbmittel wie z.B. C.I. Acid Yellow 17 und 23, C.I. Direct Yellow 86, 98 und 132, C.I.

Reactive Yellow 37, C.I. Pigment Yellow 17, 74, 83, 97, 120, 139, 151, 155 und 180; C.I. Direct Red 1, 11, 37, 62, 75, 81, 87, 89, 95, 227; C.I. Acid Red 1, 8, 80, 81, 82, 87, 94, 115, 131, 144, 152, 154, 186, 245, 249 und 289; C.I. Reactive Red 21, 22, 23, 35, 63, 106, 107, 112, 113, 114, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 137, 160, 161, 174, 180; C.I. Pigment Red 122, 176, 184, 185 und 269; C.I. Direct Blue 199, C.I. Acid Blue 9, C.I. Pigment Blue 15:1-15:4. Das Nuancierfarbmittel ist vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des erfindungsgemäßen Farbstoffs, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können mit dem Nuancierfarbmittel gemischt werden, indem man die Farbstoffe der Formel (2) und das Nuancierfarbmittel in den angegebenen Mischungsverhältnissen in Form trockener Pulver, ihrer Lösungen, wasser- oder lösemittelfeuchten Presskuchen und/oder Masterbatche miteinander mischt, oder aus den Farbstoffen hergestellte Tinten nuanciert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der (gegebenenfalls nuancierten) Farbstoffe der Formel (2) zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien, wie z.B. Polyester, Seide, Wolle oder Mischgewebe, insbesondere zur Aufzeichnung von Schrift und Bildern auf verschiedenen Aufzeichnungsmedien, sowie zum Färben von Papier oder Zellstoffen in der Masse.

- Für den Einsatz in Aufzeichnungsflüssigkeiten werden die beschriebenen Farbstoffe den genannten Anforderungen entsprechend aufbereitet. Die Farbstoffe können aus den zunächst erhaltenen, bevorzugt wässrigen Reaktionsgemischen durch Aussalzen und Filtrieren oder durch Sprühtrocknung, gegebenenfalls nach
- 5 teilweiser oder vollständiger Entsalzung mittels Membranfiltration und/oder Ionenaustausch, isoliert werden. Es kann jedoch auch auf eine Isolierung verzichtet und die Farbstoffe enthaltenden Reaktionsmischungen durch Zusatz von organischen und/oder anorganischen Basen, eventuell Feuchthaltemitteln, Konservierungsmitteln und gegebenenfalls nach teilweiser oder vollständiger
- 10 Entsalzung mittels Membranfiltration direkt in konzentrierte Farbstofflösungen überführt werden. Alternativ können die Farbstoffe auch als Presskuchen (gegebenenfalls auch in Flush-Verfahren) oder als Pulver eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden die erfindungsgemäßen Farbstoffe in möglichst reiner und salzfreier Form, d.h. frei von NaCl oder anderen üblichen anorganischen
- 15 Salzen, die bei der Synthese der Farbstoffe entstanden sind, eingesetzt.

- Für konzentrierte Farbstofflösungen geeignete anorganische Basen sind beispielsweise Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat und
- 20 Ammoniak. Geeignete organische Basen sind beispielsweise Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 2-Aminopropanol, 3-Aminopropanol, Dipropanolamin, Tripropanolamin, N-Methylaminoethanol, N,N-Dimethylaminoethanol, N-Phenylaminopropanol, Ethylendiamin, Tetramethylethylendiamin, Tetramethylpropylendiamin, Tetramethylhexylendiamin, Diethylentriamin,
- 25 Triethylentetramin, Triethylamin, Diisopropylethylamin und Polyethylenimin.

- Für konzentrierte Farbstofflösungen geeignete Feuchthaltemittel sind beispielsweise Formamid, Harnstoff, Tetramethylharnstoff,  $\epsilon$ -Caprolactam, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Butylglykol,
- 30 Methylcellosolve, Glycerin, N-Methylpyrrolidon, 1,3-Diethyl-2-imidazolidinon, Natrium-Xylolsulfonat, Natrium-Cumolsulfonat und Natrium-Butylmonoglykolsulfat.



Die erfindungsgemäßen Farbstoffe eignen sich besonders zur Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten, insbesondere von Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis für das Ink-Jet-Druckverfahren, sowie für solche Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten oder auf Mikroemulsionen basieren, aber  
5 auch für sonstige Druck-, Vervielfältigungs-, Markierungs-, Schreib-, Zeichen-, Stempel- oder Registrierverfahren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Aufzeichnungsflüssigkeiten, die einen erfindungsgemäßen Farbstoff und gegebenenfalls andere Farbmittel zum Nuancieren, wie vorstehend beschrieben, enthalten. Solche Nuancierfarbmittel  
10 sind zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit, enthalten.

Die Zusammensetzung der Aufzeichnungsflüssigkeit muss dem jeweiligen Verwendungszweck angepasst werden.

15 Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,1 bis 50 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (2) und ggf. das Nuancierfarbmittel, gerechnet als Trockengewicht, 0 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel. In  
20 einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Aufzeichnungsflüssigkeiten 0,5 bis 15 Gew.-% des besagten Farbstoffs, gerechnet als Trockengewicht, 35 bis 75 Gew.-% Wasser und 10 bis 50 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel; in einer anderen bevorzugten Ausführungsform 0,5 bis  
25 15 Gew.-% des besagten Farbstoffs, gerechnet als Trockengewicht, 0 bis 20 Gew.-% Wasser und 70 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel.

Zur Herstellung der Farbstoffe (2) und diese enthaltende Aufzeichnungsflüssigkeiten wird Wasser vorzugsweise in Form von destilliertem  
30 oder entsalztem Wasser eingesetzt.

Bei den in den Aufzeichnungsflüssigkeiten enthaltenen Lösemitteln und/oder Feuchthaltemitteln kann es sich um ein organisches Lösemittel oder um ein Gemisch derartiger Lösemittel handeln, wobei mit Wasser mischbare Lösemittel

- bevorzugt sind. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise ein- oder mehrwertige Alkohole, deren Ether und Ester, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol; zwei- oder dreiwertige Alkohole, insbesondere mit 2 bis 6 C-Atomen, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol,
- 5 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykol; niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykol-mono-methyl-, -ethyl- oder -butyl-ether, Triethylenglykol-mono-methyl- oder -ethyl-ether; Ketone und Ketonalkohole wie z.B. Aceton,
- 10 Methylethylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylpentylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol; Amide, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon; ferner Harnstoff, Tetramethylharnstoff, Thiodiglykol,  $\epsilon$ -Caprolactam.
- 15 Weiter können die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten noch übliche Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Konservierungsmittel, kationische, anionische oder nichtionogene oberflächenaktive Substanzen (Tenside und Netzmittel), sowie Mittel zur Regulierung der Viskosität, z.B. Polyvinylalkohol, Cellulosederivate, oder wasserlösliche natürliche oder künstliche Harze als
- 20 Filmbildner bzw. Bindemittel zur Erhöhung der Haft- und Abriebfestigkeit. Des weiteren können Lichtschutzmittel, optische Aufheller, Oxidationsmittel, Reduktionsmittel und Radikalfänger enthalten sein.
- Weiterhin können Amine, wie z.B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin,
- 25 N,N-Dimethylethanolamin, Diisopropylamin, N-Ethyldiisopropylamin zur Erhöhung des pH-Wertes der Aufzeichnungsflüssigkeit enthalten sein, normalerweise zu 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit.
- 30 Den Aufzeichnungsflüssigkeiten für das Ink-Jet-Druckverfahren können je nach Ausführungsform dieses Druckverfahrens, z.B. als Continuous-Jet-, Intermittent-Jet-, Impuls-Jet- oder Compound-Jet-Verfahren, noch weitere Additive, z.B. zur Pufferung des pH-Wertes, zur Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit, der

spezifischen Wärme, des thermischen Expansionskoeffizienten und der Leitfähigkeit, zugesetzt werden.

- Bei der Lagerung erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten tritt keine  
5 Abscheidung von Niederschlägen auf, welche zu unscharfen Druckbildern oder zur Verstopfung von Düsen führt.

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten liegen hinsichtlich Viskosität und Oberflächenspannung in den für Ink-Jet-Verfahren geeigneten Bereichen. Sie liefern Druckbilder hoher optischer Dichte mit ausgezeichnete Licht- und

- 10 Wasserechtheit.

- Des weiteren können die erfindungsgemäßen Farbstoffe als Tinten-Set in Kombination mit Magenta-, Cyan und Schwarz-Farbmitteln eingesetzt werden. Bei den Magenta-, Cyan- und Schwarz-Tönen handelt es sich sowohl um Farbstoffe,  
15 wie z.B. die C.I. Farbstoffe Reactive Red 23, C.I. Reactive Red 180, C.I. Acid Red 52, C.I. Acid Blue 9, C.I. Direct Blue 199, als auch um Pigmente, wie C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 176, C.I. Pigment Red 184, C.I. Pigment Red 185 und C.I. Pigment Red 269, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15, C.I. Pigment Blue 15:3, C.I. Pigment Blue 15:4. Schwarz-Töne bilden die Farbstoffe C.I.  
20 Reactive Black 8, C.I. Reactive Black 31, C.I. Direct Black 168, C.I. Sol. Sulfur Black 1 und 2, C.I. Acid Black 194 und Russ.

- Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. Einkomponenten- und  
25 Zweikomponentenpulvertönern, Magnettonern, Flüssigtonern, Polymerisationstonern sowie anderen Spezialtonern geeignet.

- Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol- Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-,  
30 Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließmittel, enthalten können oder im Nachhinein zugesetzt bekommen können.

Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen als Farbmittel in Pulvern und Pulverlacken geeignet, insbesondere in triboelektrisch oder elektrostatisch versprühten Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, 5 Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethane- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. 10 So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt.

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Farbstoffe als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie für die subtraktive Farberzeugung, sowie als Farbmittel 15 in Electronic Inks für sogenannte "Electronic Newspapers" und im medizinischen Bereich geeignet.

Darüber hinaus sind die erfindungsgemäßen Azofarbstoffe auch geeignet als Farbmittel in Druckfarben, Lacken, Anstrichfarben, Kunststoffen, 20 Gummimaterialien, Büroartikeln, Holzanstrich- und Reinigungsmitteln, Künstlerfarben. Typische Druckfarben sind z.B. Offsetdruckfarben, Illustrationstiefdruckfarben sowie Druckfarben für den wässrigen und lösemittelhaltigen Verpackungsdruck und den Flexodruck. Typische Lacke sind Autoserien- und Reparaturlacke, Industrielacke sowie Bautenanstrichfarben (z.B. 25 Kunststoffputze oder Dispersionsanstrichfarben). Typische Kunststoffeinfärbungen sind z.B. solche in Hart- und Weich-PVC (Polyvinylchlorid), Polyolefinen oder Polystyrolen.

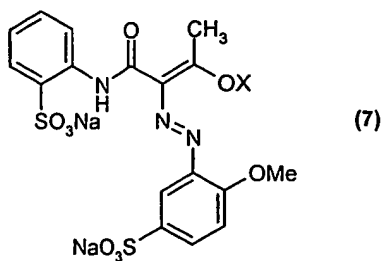
Des weiteren können die erfindungsgemäßen Farbstoffe für die 30 Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier und Kautschuk eingesetzt werden.

Auch in den vorstehend beschriebenen Anwendungsgebieten können die erfindungsgemäßen Farbstoffe zusätzlich mit den vorstehend aufgeführten Farbstoffen und/oder Pigmenten nuanciert werden.

- 5 In den nachstehenden Beispielen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Farbstoffe und von Aufzeichnungsflüssigkeiten wird die Lichtechtheit nach DIN 54003 (blaue Wollskala) bestimmt.

Beispiel 1:

- 10 Stufe A: 0,06 mol Orthanilsäure werden in 200 ml Wasser angeschlämmt und mit 10 N Natronlauge auf pH 6 gestellt. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur hat sich die Orthanilsäure klar gelöst. Anschließend tropft man 0,18 mol Diketen innerhalb von 10 min zu und hält den pH bei 5,5 bis 6,0. Die Reaktion ist nach etwa 1 h beendet.
- 15 Stufe B: 0,06 mol 3-Amino-4-methoxy-benzolsulfonsäure werden in einem separaten Gefäß in 150 ml Wasser eingerührt und der pH-Wert mit 15 ml 10 N Salzsäure auf ca. 0,5 eingestellt. Nachdem die Lösung für 30 min bei 0 bis 5°C gerührt hat, fügt man 0,066 mol Natriumnitrit zu und rührt 1 h. Anschließend nimmt
- 20 man mit 0,75 g Amidosulfonsäure den Nitritüberschuss weg.
- Stufe C: Für die Kupplung wird das in Stufe A gewonnene Zwischenprodukt auf 10°C gekühlt und der pH auf 6 eingestellt. Dazu gibt man innerhalb von 30 min die in Stufe B hergestellte Diazoniumsalzlösung und hält den pH mit 20 g
- 25 Natriumacetat bei 4,0-5,0. Die Umsetzung ist nach 1 h vollständig und man erhält den Farbstoff (7).



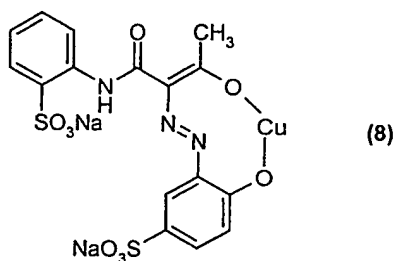
Alternativ kann auch die Kupplerlösung (Stufe A) zur Diazolösung (Stufe B) gegeben werden.

Der Farbstoff (7) kann direkt zu einer Tintenformulierung zugesetzt werden oder wie in Stufe D beschrieben, mit einem Kupfersalz umgesetzt werden, um die

5 Lichtechtheit weiter zu steigern.

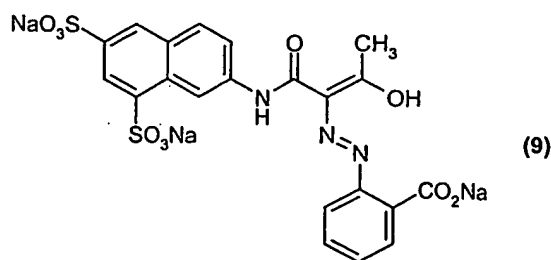
Stufe D: Die aus Stufe C erhaltene Farbstofflösung wird auf 60°C erhitzt und mit einer Lösung bestehend aus 0,066 mol Kupfersulfat, Ammoniak und Diethanolamin versetzt und auf ca. 90°C für ca. 1 bis 2 h erhitzt. Man erhält den

10 Farbstoff (8) in Form einer wässrigen Lösung. Lichtechtheit: 5



Beispiel 2:

15 Analog wie in Beispiel 1 (Stufen A-C) beschrieben, setzt man jetzt 2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure als Aminbaustein ein und als Diazobaustein wird Anthranilsäure eingesetzt. Man erhält den Farbstoff (9). Lichtechtheit: 4

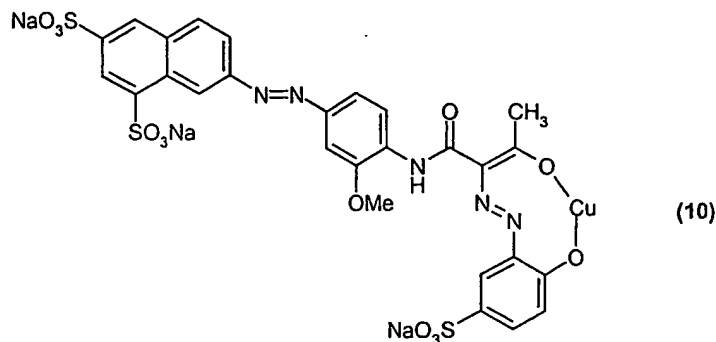


20

Beispiel 3:

Analog wie in Beispiel 1 beschrieben, setzt man jetzt 2-[(4-Amino-3-methoxyphenyl)azo]-naphthalin-6,8-disulfonsäure als Aminbaustein ein und als

Diazobaustein wird 2-Hydroxy-4-sulfoanilin eingesetzt. Nach dem Metallierungsschritt erhält man den Farbstoff (10), der eine Lichtechtheit von 5 aufweist.



5

Die aus den Beispielen gewonnenen Farbstofflösungen werden nach Abkühlen über einen Tiefenfilter (0,1-0,3 µm) feinstfiltriert, über einen Kationenaustauscher geführt und nach der Entsalzung über eine Membranentsalzungsanlage auf Farbstärke eingestellt. Anschließend wird mit einem Biozid (z.B. ©Proxel GXL)

10 konserviert.

#### Beispiel 4: Herstellung einer Aufzeichnungsflüssigkeit

2,5 g Reinfarbstoff gemäß Beispiel 1 werden unter Rühren bei 25°C in ein Gemisch von 20,0 g Diethylenglykol, 2,5 g N-Methylpyrrolidon, 1,0 g

15 Triethanolamin und 76,5 g entsalztes Wasser eingetragen und gelöst.

#### Beispiel 5: Herstellung einer Aufzeichnungsflüssigkeit

2,5 g Reinfarbstoff gemäß Beispiel 2 werden unter Rühren bei 25°C in ein Gemisch von 20,0 g Diethylenglykol, 2,5 g N-Methylpyrrolidon, 1,0 g

20 Triethanolamin, 1,0 g Harnstoff und 75,5 g entsalztes Wasser eingetragen und gelöst.

#### Beispiel 6: Herstellung einer Aufzeichnungsflüssigkeit

2,5 g Reinfarbstoff gemäß Beispiel 3 werden unter Rühren bei 25°C in ein

25 Gemisch von 20,0 g Diethylenglykol, 1,0 g Triethanolamin, 1,0 g Harnstoff und 78,0 g entsalztes Wasser eingetragen und gelöst.

Die so hergestellten Tinten liefern gelbe Druckbilder mit sehr guter Lichte<sup>u</sup>chtheit und Lagerstabilität.

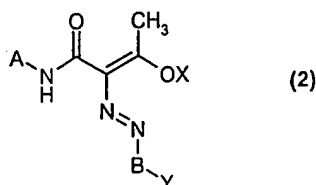
Zur Untersuchung der Lagerstabilität werden die aufbereiteten

- 5 Aufzeichnungsflüssigkeiten für 4 Wochen bei 60°C gelagert. Nach dieser Zeit sind keine Ausfällungen zu beobachten, die Aufzeichnungsflüssigkeiten lassen sich ohne Rückstand feinstfiltrieren. Farbmétrische Untersuchungen zeigen keine Veränderungen zu den vor den Lagerstabilitätstests gemachten Ausprüfungen.



## Patentansprüche:

## 1) Farbstoff der Formel (2)



5

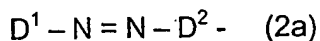
worin

A und B gleich oder verschieden sind und für einen gegebenenfalls mit 1, 2, 3 oder 4 Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Sulfonamid, Amino und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino substituierten C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylrest; oder für einen 5- bis 7-gliedrigen aromatischen Heterocyclus, der benzoannelliert sein kann, und 1, 2, 3 oder 4 der vorstehend genannten Substituenten tragen kann, oder

10

worin A für einen Rest eines Azofarbstoffes der Formel (2a) steht

15



20

Y

worin D<sup>1</sup> und D<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für einen gegebenenfalls mit 1, 2, 3 oder 4 Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Sulfonamid, Amino und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino substituierten C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylrest;

eine Sauerstoff und/oder Stickstoff enthaltende Gruppe darstellt, die gegebenenfalls über X der Enolaffunktion einen 9- oder 10-gliedrigen Ring bildet;

25

X

Wasserstoff, ein einwertiges Metallkation, ein Equivalent eines mehrwertigen Metallkations oder ein mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl substituiertes Ammoniumion bedeutet.

30

## 2) Farbstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

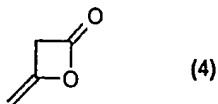
A und B Phenyl, Naphthyl, Pyridyl oder Pyrazolyl bedeuten, die mit 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Propyl, Hydroxy,

Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Carboxy, Sulfo, Sulfonamido, Amino und Methylamino substituiert sein können.

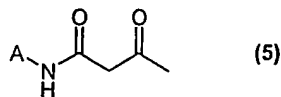
- 3) Farbstoff nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass A für  
5 einen Rest der Formel (2a) steht, worin D<sup>1</sup> und D<sup>2</sup> für Phenyl oder Naphthyl stehen, die mit 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Propyl, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Carboxy, Sulfo, Sulfonamido, Amino und Methylamino substituiert sein können.
- 10 4) Farbstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  
Y Hydroxy, Methoxy, Carboxy oder Amino ist.
- 15 5) Farbstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  
X Wasserstoff, Na, K oder ein Übergangsmetallkation ist.
- 20 6) Farbstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass  
A und B jeweils ein mit 1 oder 2 Sulfo- und/oder Carboxygruppen substituierter Phenyl- oder Naphthylrest ist.
- 25 7) Farbstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass  
A für einen Rest der Formel (2a) steht, worin D<sup>1</sup> für einen mit 1 oder 2 Sulfogruppen substituierten Phenyl- oder Naphthylrest, und D<sup>2</sup> für einen mit Sulfo, Hydroxy oder Methoxy substituierten Phenylrest steht.
- 30 8) Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffes der Formel (2) nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das Amin der Formel (3)



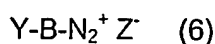
mit Diketen (4) umgesetzt



und die entstandene Verbindung der Formel (5) oder ein Tautomer davon



- 5 mit einem Diazoniumsalz der Formel (6) kuppelt,



- 10 und gegebenenfalls mit einer Metallsalz-Lösung oder Ammoniumsalzlösung weiter umgesetzt.

- 9) Verwendung eines Farbstoffes der Formel (2) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zum Färben und Bedrucken von natürlichen oder synthetischen Fasermaterialien, zum Aufzeichnen von Schrift und Bildern auf  
15 Aufzeichnungsmedien, zum Färben von Papier oder Zellstoffen in der Masse sowie als Farbmittel für elektrophotographische Toner und für Pulverlacke.

- 10) Aufzeichnungsflüssigkeit, insbesondere Ink-Jet-Tinte, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem oder mehreren der Farbstoffe der Formel (2) gemäß  
20 einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7.

- 11) Tintenset, bestehend aus jeweils mindestens einer magentafarbenen Aufzeichnungsflüssigkeit, einer schwarzen Aufzeichnungsflüssigkeit, einer cyanfarbenen Aufzeichnungsflüssigkeit und einer gelben Aufzeichnungsflüssigkeit  
25 nach Anspruch 10.